

OXYGEN ION CONDUCTIVE MATERIAL AND SOLID FUEL CELL

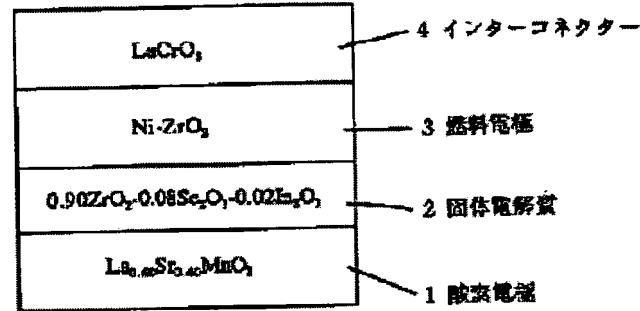
Patent number: JP6150943
Publication date: 1994-05-31
Inventor: ISHII TAKAO; TAJIMA YUKIMICHI
Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
Classification:
- **international:** H01M8/02; H01M8/12; H01T23/00
- **european:**
Application number: JP19920296214 19921105
Priority number(s): JP19920296214 19921105

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6150943

PURPOSE: To heighten ion conductivity, eliminate a structural modification between room temperature and operation temperature, and enable oxygen ion conductive material to be practically used as the solid electrolyte of a fuel cell by using an oxygen ion conductive material with fixed composition as the solid electrolyte.

CONSTITUTION: Oxygen ion conductive material having composition expressed by a formula $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yM_2O_3$ (M is one kind selected out of In, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Ba; $0 < x+y < 0.16$ and $x>0$, $y>0$) is used as solid electrolyte 2. LaMnO₃ doped with Sr is used as an oxygen electrode 1, Ni-ZrO₂ as a fuel electrode 3, and LaCrO₃ as an interconnector 4. Thereby, conductivity becomes about four times comparing with that of Y₂O₃ stabilized ZrO₃ (YSZ). Further, by stabilizing cubic crystal to room temperature structurally, mechanical strength against a heat cycle is strengthened, and it is possible to obtain material having small conductivity change with the lapse of time at high temperature.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-150943

(43) 公開日 平成6年(1994)5月31日

(51) Int. Cl.⁵

H 01 M 8/02
 8/12
H 01 T 23/00

識別記号 庁内整理番号
E 8821-4 K
 8821-4 K
 7509-5 G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2

(全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-296214

(22) 出願日 平成4年(1992)11月5日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 石井 隆生

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本電
信電話株式会社内

(72) 発明者 田嶋 幸道

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号日本電
信電話株式会社内

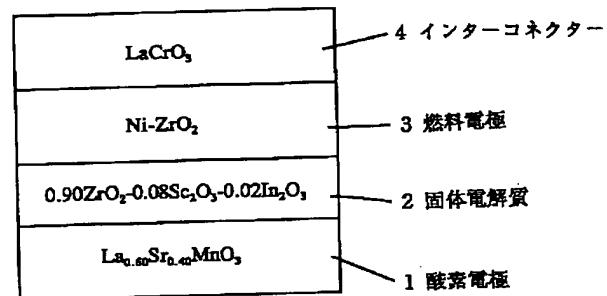
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】酸素イオン導伝体及び固体燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、YSZに比べてイオン伝導率の高く、室温と動作温度の間での構造変態がなく、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能な酸素イオン導伝体及び固体燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、 $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2 O_3 - y M_2 O_3$ (M はIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x + y < 0.16$ かつ $x > 0$, $y > 0$)なる組成物であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (M はIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)なる組成物であることを特徴とする酸素イオン導伝体。

【請求項2】 $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (M はIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)なる組成を有する酸素イオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする固体燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素イオン導伝体及び固体電解質燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、酸素イオン導伝体を用いた固体電解質燃料電池に関心が高まりつつある。特にエネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池はカルノー効率の制約を受けないため本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特長を持っている。

【0003】 固体電解質燃料電池の電解質として従来最も有望視されてきた酸素イオン導伝体である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)において十分なイオン伝導度を得るには 1000°C の高温動作が必要である。

【0004】 しかし、このような高温では電極界面との反応による部品寿命の劣化が激しく固体燃料電池の実用化がおくれているのが現状である。このような観点から動作温度を下げることが望まれそのためYSZより高いイオン伝導材料の出現が望まれている。

【0005】 一般にジルコニア系の酸素イオン導伝体ではドーパントのイオン半径が小さくなるほどイオン伝導度が上昇する傾向がある。これはドーパントのイオン半径が Zr^{4+} のイオン半径に近づくと、動ききる酸素イオンの活性化エネルギーが小さくなるためである。事実 $ZrO_2 - Sc_2O_3$ 系はジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有することが知られている。しかし、ドーパントの増加とともに結晶構造は単斜晶-菱面体-立方晶と変化し、またイオン伝導度が最大の値をとる領域では菱面体が室温で安定となり立方晶が安定化されない。さらに 650°C 以上では立方晶に構造相転移するため熱サイクルによる破壊を引き起こし固体電解質材料として使用することは問題が多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、YSZに比べてイオン伝導率の高く、室温と動作温度の間での構造変態がなく、さらに、燃料電池の固体電解質としても実用上使用可能な酸素イオン導伝体及び固体燃料電池を提

供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の酸素イオン導伝体は $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (M はIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)なる組成なることを特徴とする。

【0008】 また、本発明の固体燃料電池は $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (M はIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)なる組成なる酸素イオン導伝体を固体電解質として用いたことを特徴とする。

【0009】 尚、上記のような酸素イオン導伝体は通常の固相反応による焼結法で得られる。

【0010】

【作用】 以下に本発明の作用を本発明をなすに際して得た知見とともに説明する。

【0011】 本発明者は、まず、 $ZrO_2 - Sc_2O_3$ 系のイオン導伝体を固体電解質として燃料電池に用いた場合になぜに電極との間での剥離が生ずるかの原因の解明を行った。その結果、剥離は次のような理由によって生ずるのであろうとの知見を得た。

【0012】 すなわち、ドーパントの増加とともに結晶構造は単斜晶-菱面体-立方晶と変化し、またイオン伝導度が最大の値をとる領域では菱面体が室温で安定となり立方晶が安定化されない。さらに 650°C 以上では立方晶に構造変化するため、熱膨張率の相違に基づき、熱サイクルによる破壊(剥離)を引き起こすものであると考えられる。

【0013】 そこで、本発明者は、かかる相変態を防止するための手段を求めるべく、幾多の実験を重ね創意探求した。ただ、注意を要した点は、相変態を防止するだけでは不十分であり、相変態を防止し得るとともに、YSZよりも高いイオン伝導度を保持せしめなければならないということである。

【0014】 幾多の実験を重ねる過程において、本発明者はScの他に副ドーパントを添加すると安定した相構造が得られ、また、高いイオン伝導度を示す場合があることを見いだした。

【0015】 そこで、さらに実験を重ねたところ、Scの一部を2価または3価が安定な元素で置換すると立方晶構造が安定して得られることを知見した。

【0016】 しかし、そのような副ドーパントであっても、高い伝導度の得られない場合もあり、その理由をさらに探求したところ、主ドーパントであるScと副ドーパントの合計含有量が一つの要因をなしており、ある限定された範囲内における添加量とすることが必要であることを解明し、本発明をなすにいたった。

【0017】本発明は、 $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (MはIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)なる組成なる材料を用いる。

【0018】すなわち、本発明によって得られるイオン導伝体は、主ドーパントとしてSc₂O₃を含有する。Sc₂O₃のイオン半径はZrに近いためYSZより酸素イオンが動きやすい。このためYSZに比べて低温で著しく大きなイオン伝導度を実現できる。

【0019】また、本発明では、2価または3価が安定な副ドーパントを添加する。かかる副ドーパントによりイオン伝導度はほぼSc₂O₃の特性を保持し、なおかつ、結晶構造は立方晶に安定化され高温での結晶変態は現われない。

【0020】さらに本発明では、 $0 < x+y < 0.16$ とする。かかる限定された範囲における添加量によってのみ、相変態がなく、しかも高いイオン伝導度を有するイオン導伝体が得られる。すなわち、 $x+y > 0.16$ とすると高いイオン伝導度が得られなくなる。以上のような構成とすることによって、高イオン伝導度かつ熱サイクルに対する機械的強度の強い(例えば、電極との剥離が生じない)材料を実現できる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0022】(実施例1) $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (MはIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)を表1に示す化学組成で配合した後、十分混合 *

材料

0.88ZrO ₂ -0.115Sc ₂ O ₃ -0.005In ₂ O ₃	5.1x10 ⁻²
0.88ZrO ₂ -0.10Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃	6.1x10 ⁻²
0.88ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.04In ₂ O ₃	5.7x10 ⁻²
0.88ZrO ₂ -0.06Sc ₂ O ₃ -0.06In ₂ O ₃	5.1x10 ⁻²
0.88ZrO ₂ -0.04Sc ₂ O ₃ -0.08In ₂ O ₃	4.8x10 ⁻²
0.88ZrO ₂ -0.02Sc ₂ O ₃ -0.10In ₂ O ₃	2.2x10 ⁻²

(実施例2) $(1-x-y) ZrO_2 - x Sc_2O_3 - y M_2O_3$ (MはIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; $0 < x+y < 0.16$ かつ $x > 0, y > 0$)を表2に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空気中60時間焼成を行ってイオン導伝体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスマータにより、10Hz-1MHz

材料

0.96ZrO ₂ -0.02Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃	2.4x10 ⁻²
--	----------------------

*し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空気中60時間焼成を行ってイオン導伝体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスマータにより、10Hz-1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。

【0023】図1に0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-0.02In₂O₃の場合の室温におけるX線回折图形を示す(図1(a))。尚、副ドーパントを含まない

0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃の場合も示す(図1(b))。ドーパントを含まない場合、室温では菱面体相が単一相として得られる。ところが、温度を上げると650℃付近で立方晶に転移する。しかし、副ドーパントの添加により立方晶が安定化されていることがわかる。

【0024】図2にイオン伝導度の温度依存性を示す。In₂O₃を添加していない0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃では結晶構造の相転移にともないイオン伝導度が転移温度付近で不連続的に変化する(図2(b))。

In₂O₃を添加した0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-0.02In₂O₃ではイオン伝導度はほぼ直線的なアレニウスの関係をほぼ満足する(図2(a))。In₂O₃をドープした場合でも800℃で $6.1 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と優れたイオン伝導性を示す。

【0025】以下同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表1に示す。いずれの場合も800℃におけるYSZの値 $2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より高いイオン伝導度を示し、また結晶構造は室温まで立方晶が安定化されていた。

【0026】

【表1】

伝導率($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

40※Hzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。副ドーパントIn₂O₃により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。実施例1と同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表3に示す。 $x+y < 0.16$ では800℃におけるYSZの値 $2 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ より高いイオン伝導度を示した。

【0027】

【表2】

伝導率($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

5

0.94ZrO ₂ -0.04Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.92ZrO ₂ -0.06Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.88ZrO ₂ -0.10Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.86ZrO ₂ -0.12Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.84ZrO ₂ -0.14Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.80ZrO ₂ -0.18Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃

6

3.1x10 ⁻²
4.2x10 ⁻²
7.4x10 ⁻²
6.1x10 ⁻²
4.2x10 ⁻²
2.1x10 ⁻²
1.2x10 ⁻²

(実施例3) (1-x-y) ZrO₂-x Sc₂O₃-y M₂O₃ (MはIn, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種; 0 < x+y < 0.16かつx>0, y>0)を表3に示す化学組成で配合した後、十分混合し、20mmφ厚さ2mmのペレットに成型したものを1620℃の温度で空気中60時間焼成を行ってイオン導伝体を作製した。試料の生成相を粉末X線回折で同定した後、イオン伝導率をインピーダンスマータにより、10Hz-1MHzの周波数でスイープした後、インピーダンスプロットを行って測定した。副ドーパントM₂O₃ (MはIn, *

材料

0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02In ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Ga ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Ti ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02V ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Cr ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Fe ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Co ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Mg ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Ca ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Zn ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Sr ₂ O ₃
0.90ZrO ₂ -0.08Sc ₂ O ₃ -0.02Ba ₂ O ₃

(実施例4) 図3は本発明の材料を用いた単セルの固体燃料電池の構成例を示す図である。本実施例の電池構成において、1は酸素電極、2は固体電解質、3は燃料電極、4はインターフェクターである。酸素電極としてはSrをドープしたLaMnO₃を、燃料電極にはNi-ZrO₂を、インターフェクターにはLaCrO₃を用いた。単セルの作製方法は次の通りである。

【0030】まずSrをドープしたLaMnO₃を通常の固相反応法でセラミックスの焼結体に焼き上げ、その上にドクターブレード法により固体電解質のセラミックス薄膜を形成1600℃で焼き上げる。

【0031】なお、燃料電極及びインターフェクターは単膜順次積層形成法でそれぞれ1300℃および1200℃で焼成して作る。次に、本実施例の効果を測定例で示す。図3において、酸素電極1および燃料電極3の厚みを1mmとし、固体電解質2の厚みを0.1mmとし、インターフェクターの厚みを1mmとし、20mmφの単セルを形成した。固体電解質2の材料が0.90ZrO₂-0.08Sc₂O₃-0.02In₂O₃の場合

* Ga, Ti, V, Cr, Fe, Co, Mg, Ca, Zn, Sr, Baの内から選ばれる1種)により結晶構造は菱面体相があらわれず室温まで立方晶が安定化されていた。

【0028】実施例1と同様にして測定した800℃でのイオン伝導度の結果を表3に示す。x+y<0.16では800℃におけるYSZの値2x10⁻²ohm⁻¹cm⁻¹より高いイオン伝導度を示した。

【0029】

【表3】

伝導率(ohm⁻¹cm⁻¹)

7.4x10 ⁻²
3.1x10 ⁻²
4.2x10 ⁻²
5.3x10 ⁻²
6.1x10 ⁻²
2.4x10 ⁻²
4.1x10 ⁻²
3.4x10 ⁻²
3.1x10 ⁻²
4.2x10 ⁻²
4.3x10 ⁻²
5.1x10 ⁻²

のH₂-空気雰囲気800℃における単セルの電流(電流密度)-電圧特性を図4に示す。YSZ側の曲線が比較のために示した従来例の特性である。

【0032】このようにして、本実施例は従来例より良好な電池特性すなわち電流-電圧特性が得られた。同様にして本発明の材料を固体電解質として用いた場合、その電池特性はすべて従来例より良好であった。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、ZrO₂-Sc₂O₃系はジルコニア系で最も高いイオン伝導度を有するが結晶構造の不安定性のため材料として使えなかったが第2ドーパントの工夫により従来用いられている酸素イオン導伝体YSZに比べて約4倍の伝導度を有し、しかも構造的には立方晶を室温まで安定化することにより熱サイクルに対する機械的強度が強く高温における伝導率の経時変化の小さな材料を得ることに成功した。

【0034】また、本発明は固体燃料電池の低温動作化に大きな貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

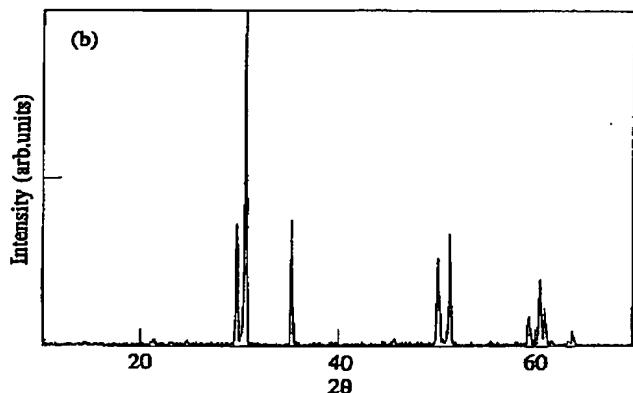
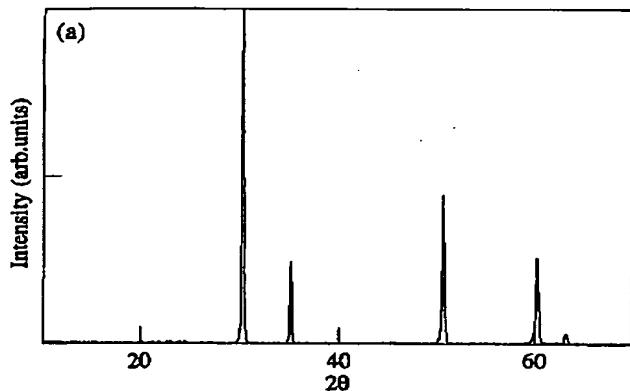
7

【図1】(a) 0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-0.02In₂O₃

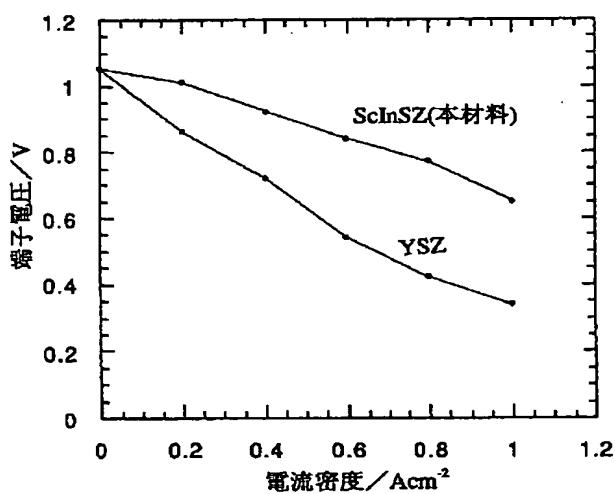
(b) 0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃のX線回折
図形。

【図2】(a) 0.88ZrO₂-0.10Sc₂O₃-

【図1】



【図4】



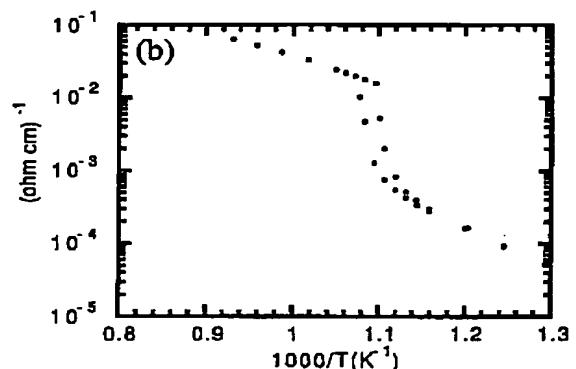
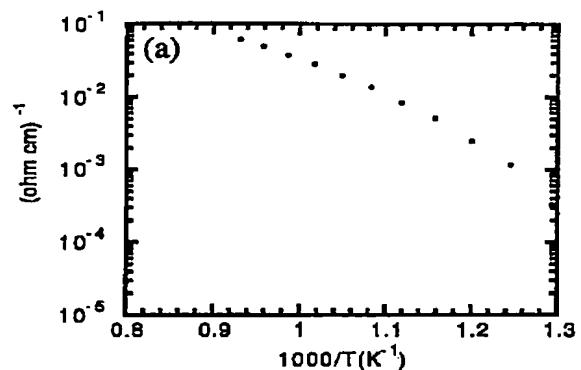
0.02In₂O₃

(b) 0.88ZrO₂-0.12Sc₂O₃のイオン伝導度。

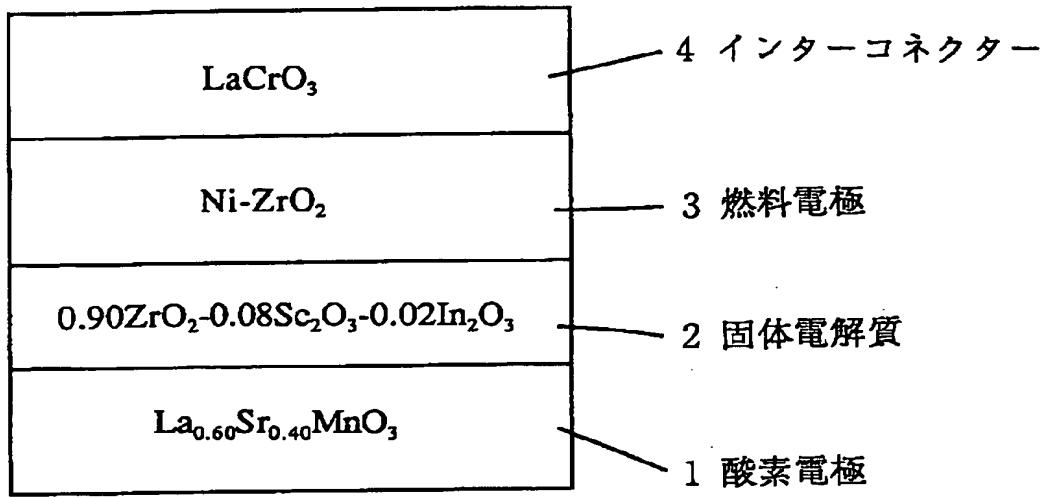
【図3】単セルの固体燃料電池の構成図。

【図4】単セルの電流-電圧特性図。

【図2】



【図3】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**